

FLUORORUBBER COMPOSITION

Publication number: JP2001106893

Publication date: 2001-04-17

Inventor: OSAWA YASUHISA; SATO SHINICHI; MATSUDA TAKASHI

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- international: C08J3/24; C08K3/36; C08K5/14; C08K5/5415; C08K5/5419; C08L71/00; C08L83/10; C08J3/24; C08K3/00; C08K5/00; C08L71/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L71/00; C08J3/24; C08K5/14

- european:

Application number: JP19990288027 19991008

Priority number(s): JP19990288027 19991008

Report a data error here

Abstract of JP2001106893

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluororubber composition which has improved roll processibility, exhibits only a small change in viscosity after kneading, can efficiently mass-produce molded articles, can stably produce even molded articles having complicated shapes, and thus, is excellent in mass-productivity and has a great industrial use value. SOLUTION: A crosslinkable fluororubber composition is provided which contains (A) 100 pts.wt. perfluorocompound (I) having at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or perfluoropolyether structure in the main chain or 100 pts.wt. polymer (II) formed by the addition reaction of an alkenyl-reactive compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule with a part of the above alkenyl groups, (B) 1-100 pts.wt. reinforcing filler, and (C) an addition-reactive crosslinking agent having a hydrosilyl group or a peroxide crosslinking agent in an amount enough to cause the reaction of the alkenyl groups in ingredient A, and (D) 0.01-30 pts.wt. surface-treating agent having at least one fluoroalkyl group or fluoropolyalkyl ether group and at least one silanol group in the molecule.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-106893
(P2001-106893A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	A 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	
5/14		5/14	
5/5415		5/5415	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-288027

(22) 出願日 平成11年10月8日 (1999. 10. 8)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 大沢 康久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 伸一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー

100

重量部

(B) 補強性フィラー

1~100重量部

(C) ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤 前記

(A) 成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D) 分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及び分子中に1個のシラノール基を有する表面処理剤0.01~30重量部を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明の組成物は、ロール作業性が向上し、

また練り後の粘度変化も少ないことから、成型品を量産するには効率がよく、複雑な形状の成型品も安定に製造でき、量産性に優れるため工業的な利用価値が大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー 100重量部

(B) 補強性フィラー 1～100重量部

(C) ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキシド架橋剤 前記(A)成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D) 分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及び分子中に1個のシラノール基を有する表面処理剤

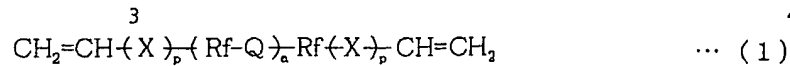
0.01～30重量部

を含有してなることを特徴とする架橋性フッ素ゴム組成物。

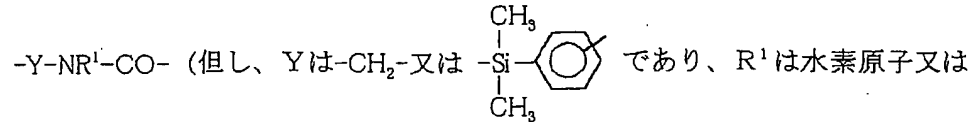
が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項2】 前記(A)成分中のパーフルオロ化合物

【化1】



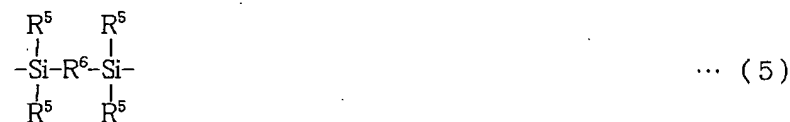
[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

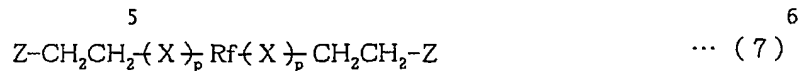


(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】 前記(A)成分中の分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が下記一般式(7)又は(8)で示される

化合物である請求項1又は2記載の組成物。
【化2】



〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕



(但し、R²は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

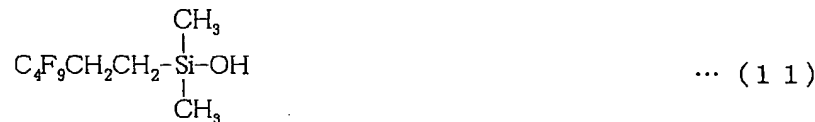
で示される基を示す。]

【請求項4】 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 前記(D)成分の分子中に少なくとも1*

*個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及び分子中に1個のシラノール基を有する表面処理剤が下記式(10)又は(11)で示される化合物である請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【化3】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ロール作業性に優れ、かつ、ロール練り作業後の粘度変化が少なく、しかも耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーなので、自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

【0003】しかしながら、その耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。また、低温特性においても、-20℃以下ではゴム弾性を失ってしまい、シール材として使用できなくなってしまうため、寒冷地での使用には限界があるのが一般的である。

【0004】そこで、それらの欠点を改善するために、パーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案され

ている。

【0005】しかしながら、これら組成物は、パーフルオロ化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物となるため、FIG工法やLIMS成型などには適しているものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成型では作業性が劣ってしまう。

【0006】特に、成型作業性、エアーの巻き込みによる不良の多発などにより、従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

【0007】しかし、LIMS金型は、一般的に従来のゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機への取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産には不向きである。

【0008】このような背景から、本発明者は、ゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能なタイプのゴム組成物(以下、ミラブルタイプ組成物と呼ぶ)をパーフルオロ化合物、含フッ素オルガノヒドロポリシロキサン、フィラー、表面処理剤を主成分とする含フッ素硬化性組成物により製造する方法を提案した(特願平10-191038号)。

【0009】上記提案では、小スケールでのロール作業

性には問題がないが、5 kg以上の量産スケールではロール混練り作業時の発熱によりゴム組成物温度が上昇し、ロール面への粘着が強くなり、ロール作業性が低下したり、ロール作業後に長期放置したゴム組成物は、粘度が変化して流れにくくなる場合がある。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ロール作業性に優れていると共に、ロール練り作業後の粘度変化が少なく、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性に優れた硬化物を与えるミラブルタイプのフッ素ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマー、(B)補強性フィラー、(C)ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤又はパーオキサイド架橋剤を含有する架橋性フッ素ゴム組成物に対し、(D)分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基及び分子中に1個のシラノール基を有する表面処理剤を添加することにより、ロール作業性と材料の流れ性を改善することができ、ロール面に対する粘着性が低下してロール作業性が向上すると共に、組成物の可塑戻りが少なく、組成物の粘度変化が少ない上、良好な物性を有するゴム硬化物を与えることを知見し、本

発明をなすに至った。

【0012】即ち、本発明は、

(A)成分：100部（重量部、以下同じ）

(B)成分：1～100部

(C)成分：(A)成分中のアルケニル基を反応させる十分量

(D)成分：0.01～30部

を含有してなる架橋性フッ素ゴム組成物を提供する。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

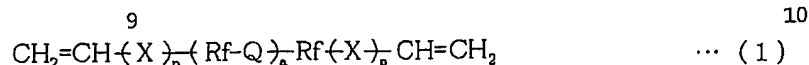
10 本発明の架橋性フッ素ゴム組成物の(A)成分は、

(I)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物、又は前記アルケニル基の一部に、(II)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が付加してなるポリマーである。

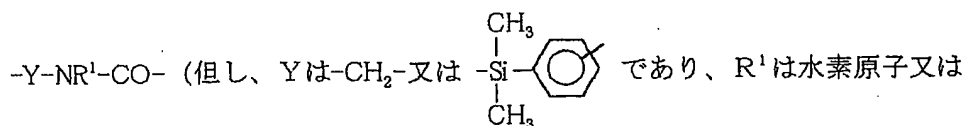
20 【0014】ここで、上記(I)成分のパーフルオロ化合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成することが技術的に困難である化合物で、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、好ましくは25℃における粘度が25～1,000,000cStである直鎖状パーフルオロ化合物であり、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0015】

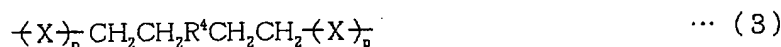
【化4】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、 Rf は2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、 p は独立に0又は1である。 Q は下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、 p 、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



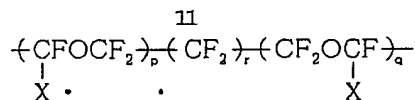
(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、 a は0以上の整数である。]

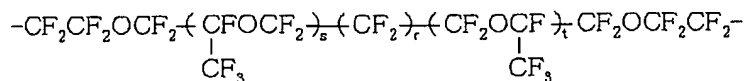
[0016]ここで、 Rf は、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$ (但し、 $m=1\sim10$ 、好ましくは2~6である。)で

示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

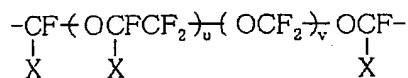
[0017]
[化5]



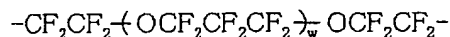
(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)

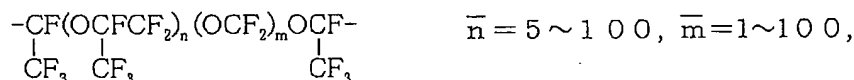
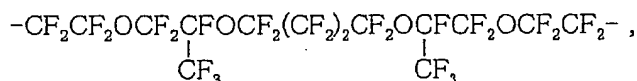
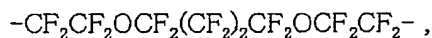
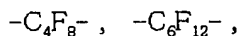


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)



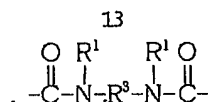
(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

Rfとして具体的には、下記のもの为例示される。

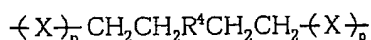


【0018】次に、Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される基である。

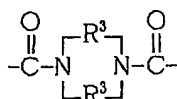
【0019】
[化6]



... (2)



... (3)



... (4)

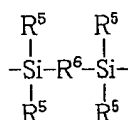
【0020】ここで、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1～12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

10* 【0021】 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1～10、特に2～6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

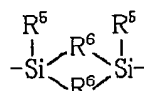
20 【0022】 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0023】

【化7】



... (5)



... (6)

(式中、 R^1 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0024】ここで、 R^4 の式(5)、(6)で示される基において、 R^5 の1価炭化水素基としては、 R^1 で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^6 の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1～20、特に1～10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

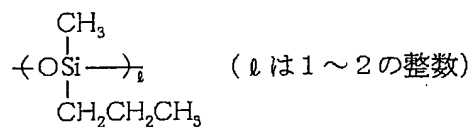
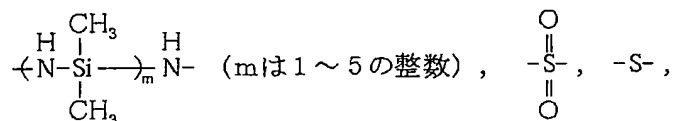
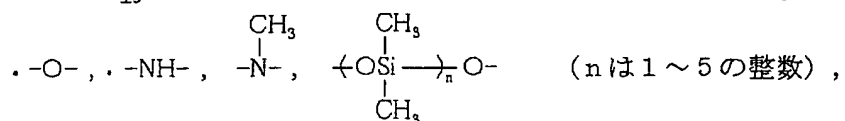
の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

【0025】また、 R^6 の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

40 【0026】この場合、酸素原子は-O-、硫黄原子は-S-、窒素原子は-NR- (Rは水素原子又は炭素数1～8、特に1～6のアルキル基又はアリール基である) などとして介在させることができ、またケイ素原子はオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在させることもでき、具体的には下記の基を例示することができる。

【0027】

【化8】



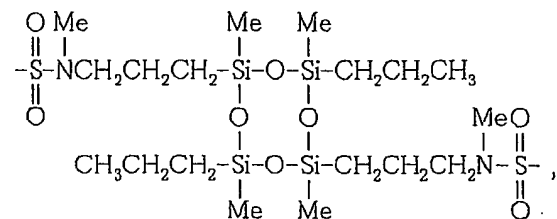
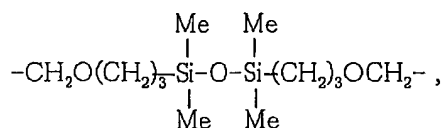
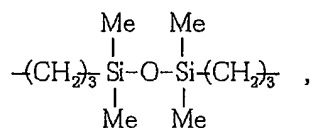
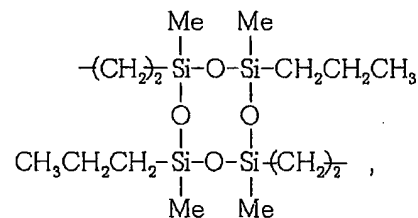
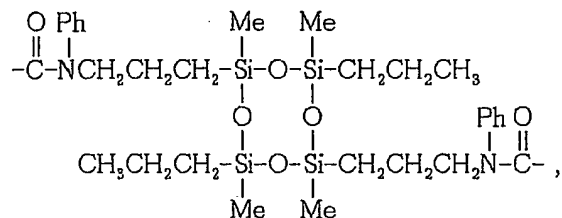
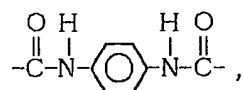
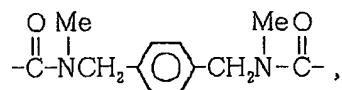
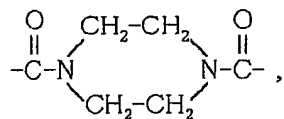
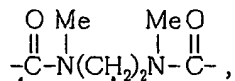
【0028】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0029】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

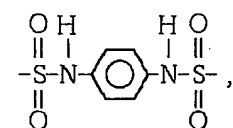
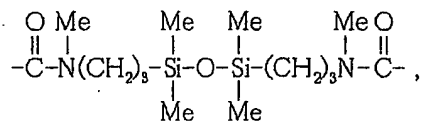
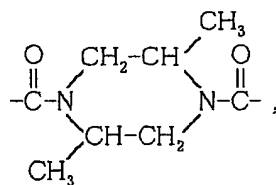
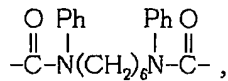
【0030】

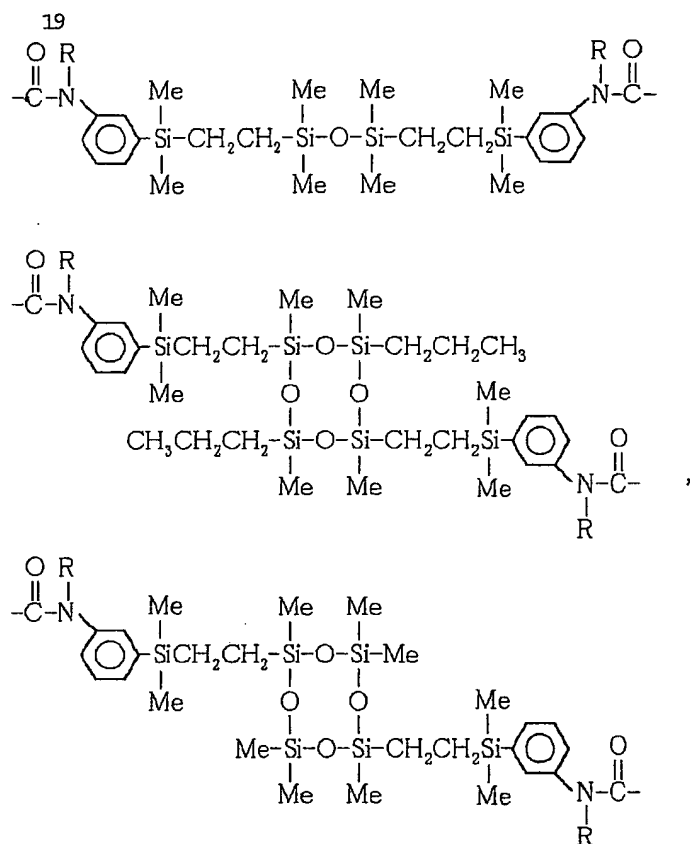
20 【化9】

17



18





(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0032】なお、上記式(1)において、aは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1分子中に2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、a * 30

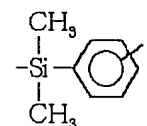
*は好ましくは0~10、特に0~6の整数である。

【0033】次に、Xは、下記に挙げるものである。

【0034】

【化11】

-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂- 又は -Y-NR¹-CO-

(但し、Yは-CH₂-又は  (オルソ、メタ又はパラ位) であり、R¹は

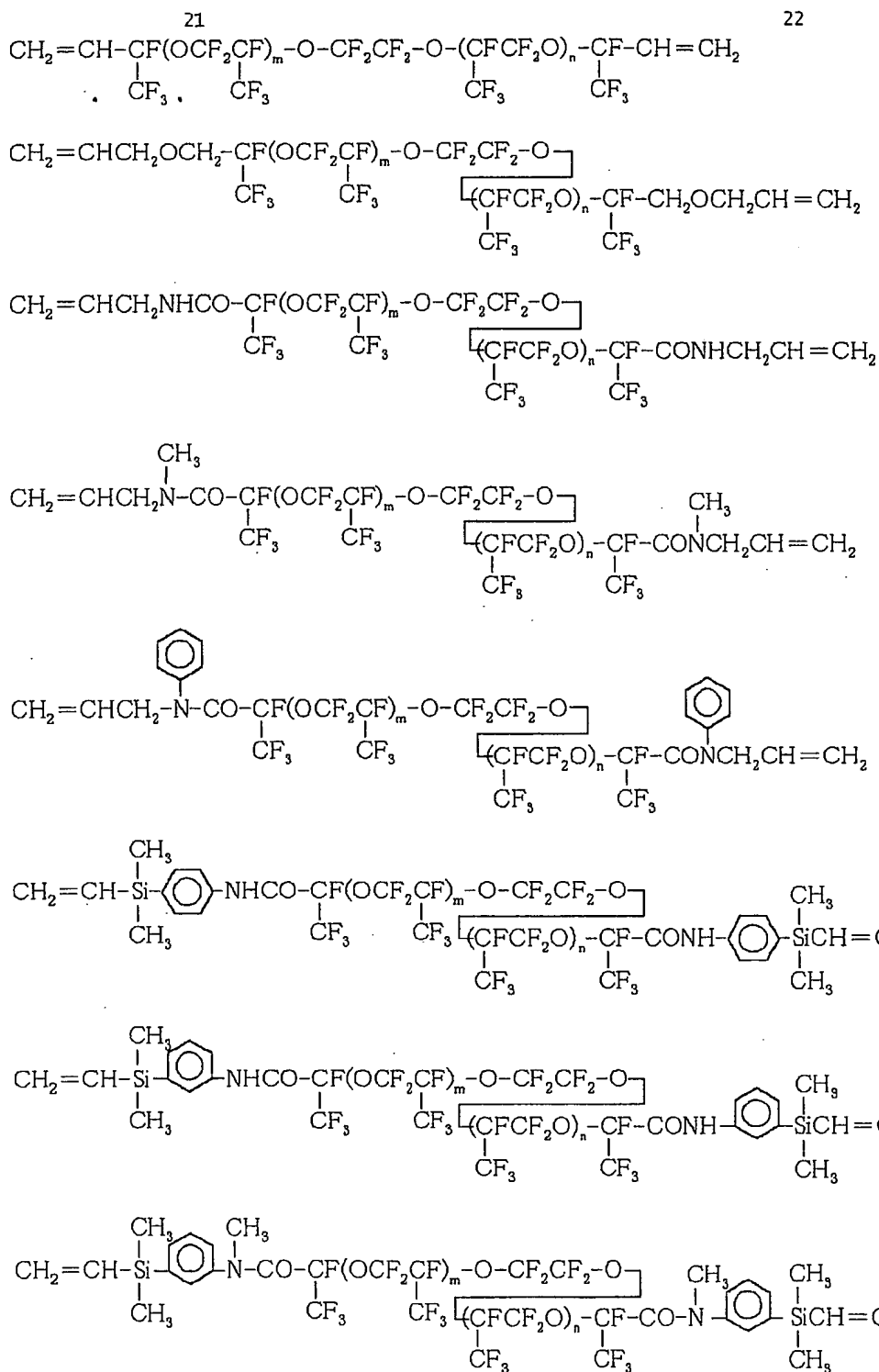
水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通りであるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0035】また、pは0又は1であり、式(1)のパーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有するものである。

【0036】上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル化合物の具体例としては、例えば下記式で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。

【0037】

【化12】



(但し、式中、m、nは0以上の整数であり、好ましくは25℃における粘度を25～1,000,000cStとする値である。)

【0038】上記(I)成分の直鎖状パーフルオロ化合物は、25℃での粘度が25～1,000,000cStの範囲にあることが好ましく、特に100～60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成する

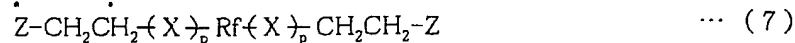
ことが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。

【0039】次に、上記(II)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を含むアルケニル基と付加反応可能な化合物としては、有機化合物中にヒドロシル基を含有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシル基を含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮すると、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望

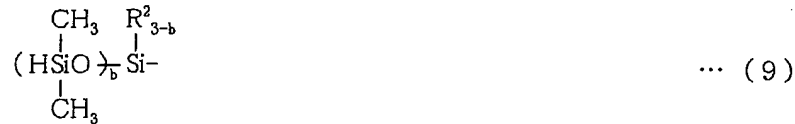
ましい。

【0040】

*【化13】

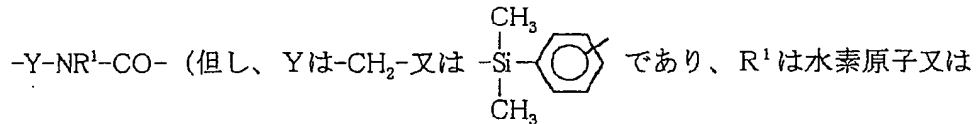


〔式中、X、p、Rfは上記と同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)〕



(但し、 R^2 は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-Y-NR^1SO_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0041】Rf、X及びpについては上述した通りであるが、式(7)、(8)におけるRf、X及びpと式(1)におけるRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってもよい。

※【0042】また、Zは、下記一般式(9)で示される基である。

【0043】

※【化14】



【0044】ここで、 R^2 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^2 の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

【0045】また、bは、式(7)の化合物の場合は1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3であ

る。

【0046】本発明の(A)成分としては、上記(I)成分を単独使用してもよいが、ロール作業性を向上させるため、上記(I)成分のアルケニル基の一部に(I)成分のヒドロシリル基を付加反応させ、(I)成分の残部のアルケニル基を残存させた非流動性のゲル状ポリマーを用いることができる。

【0047】この場合、(I)成分と(II)成分との割合は、(II)成分中のヒドロシリル基量/(I)成分中のアルケニル基量が、モル比で0.1~0.99、特に0.3~0.8であることが好ましい。この比が0.1未満であるとパーフルオロ化合物がゲル化せずに多少増粘する程度であり、フィラーを添加しても流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0048】なお、(I)成分と(II)成分との付加反応には、付加反応触媒を用いることが好ましく、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。

【0049】ここで、白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0050】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₂、RhCl(C₂H₄)₂、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0051】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、(I)、(II)成分の全量に対して0.1～1,000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1～500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0052】上記付加反応の条件は適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速めるには50～200℃に加熱して行うことができる。

【0053】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は補強性フィラーである。この補強性フィラーは、ロール作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブルタイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度を向上させる目的で配合される。

【0054】フィラーとしては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガラス繊維*

* 繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの中では、機械的強度の点からヒュームドシリカが好ましく、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好ましい。

【0055】補強性フィラーの配合量は、上記ポリマー100部に対して1～100部である。1部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、ロール作業性が低下し、100部を超えるとゴムの柔軟性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都合が生じる。

【0056】本発明においては、(D)成分が重要であり、分子中に少なくとも1個のフルオロアルキル基又はフルオロポリアルキルエーテル基(好ましくは炭素数1～20、特に1～10のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換したもの)及び分子中に1個のシラノール基を有するケイ素原子数1～20、特に1～5のシラン又はシロキサン等の表面処理剤を配合する必要がある。

【0057】分子中に2個以上のシラノール基を有する表面処理剤とした場合は、ロール混練り作業時の発熱による組成物温度の上昇で粘着し、ロールからの取り出しが困難になってしまい好ましくなく、また、得られた組成物の粘度は徐々に変化することによって、複雑な形状の成型品を作成する場合には材料の流れが悪くなってしまふなどの不都合が発生してしまう。

【0058】これらの現象は、分子中に2個以上存在するシラノールによる水素結合性に起因するものと推測されるので、表面処理剤中のシラノール数は1個に限定する必要がある。

【0059】具体的には、下式の化学構造を示すものなどが好適に使用される。

【0060】

【化15】



【0061】また、この配合量は、(A)成分のポリマー100部に対して0.01～30部が適当であり、0.01部未満であると表面処理剤としての効果が少なくなり、フィラー配合作業性やゴム物性の向上が期待できず、30部を超えるとフィラー配合作業は容易になる

が、過剰の表面処理剤が不純物となり、ゴム物性が低下してしまうなどの不具合が発生してしまう。更に好ましくは0.1～20部である。

【0062】本発明の(C)成分は架橋剤であり、架橋剤としては、(C-1)ヒドロシリル基を分子中に含む

付加反応可能な架橋剤、又は、(C-2)パーオキサイド架橋剤が用いられる。

【0063】この場合、(C-1)成分の架橋剤としては、分子中にヒドロシリル基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンを挙げることができ、このオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコンゴム組成物に通常用いられるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、特に上記(11)成分と同様のものを使用することができる。

【0064】この(C-1)成分の添加量は、上記(A)成分中の残存アルケニル基と反応し、(A)成分を硬化するに十分な量である。この場合、この架橋剤は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同様にゴム成型直前に行うことが望ましいが、その添加量は、(A)成分で用いた(11)成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安定化する上で重要であり、

$\{ (11) \text{成分中のヒドロシリル基量} + (C) \text{成分のヒドロシリル基量} \} / (1) \text{成分中のアルケニル基量}$ が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ましい。

【0065】また、上記(C-1)成分には、必要に応じ、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合することができるが、上記(A)成分の製造に使用した付加反応触媒が(A)成分中に残存している場合は、必ずしも添加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記と同様でよい。

【0066】一方、(C-2)成分のパーオキサイド架橋剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサンなどが挙げられるが、保存安定性やスコッチ防止の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサンが好ましい。

【0067】上記パーオキサイド架橋剤の添加量は、(A)成分を硬化させるに十分な量であればよいが、(A)成分100部に対して0.1~5部、特に0.5~3部が好ましい。0.1部に満たないと架橋が不十分になったり架橋が遅くなる場合があり、5部を超えると物性に悪影響を与える場合がある。

【0068】この組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国

特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0069】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、
(a) (A)成分のポリマーを得る工程
(b) (B), (D)成分のフィラー及び表面処理剤を添加する工程

(c) (C)成分の架橋剤を添加する工程
とすることができる。

10 【0070】(a)工程は、パーフルオロ化合物を単独で用いる場合は必要ないが、ロール作業が可能になる程度まで分子量を増大させることが合成技術上困難な液状のパーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシリル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させる工程であり(以後プレキュアと呼ぶ)、この工程によりフィラーを添加した後にゴム用2本ロールによる配合が容易になるものであり、この工程で分子量を増大させないと、従来の液状ゴムと同様に、液体もしくはペースト状の組成物になってしまい、ゴムロールによる配合や分出しが困難になる場合がある。

20 【0071】この(a)工程は液体の混合であるから、ビーカーレベルの攪拌でも可能であり、比較的簡単な装置でよく、市販されている液体用ミキシングマシンであれば何ら問題なく混合できるが、次工程のフィラー配合時に用いるゴム用の配合装置内で混合すれば組成物を移動する必要がなくなるので、(b)工程の配合で使用するゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどのゴム用混練り装置内で混合すれば好都合である。

30 【0072】(b)工程は、硬度、ゴム強度やロール作業性などを調整するための(B)成分であるフィラーと、そのフィラーの配合を容易にし、ゴム物性を向上させるための(D)成分である表面処理剤を添加する工程であり、この工程後で組成物は従来のミラブルタイプのゴム組成物と同じ形態になり、特に(D)成分の配合により、保存安定性に優れ、ロール作業が可能なものとなる。

【0073】(b)工程は、前述した通り、一般的なゴムの配合に用いられるゴム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等を用いればよい。

40 【0074】これらの配合の際は、常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100~300℃で10分~8時間程度が望ましい。

【0075】(c)工程は、(C)成分の架橋剤、触媒、架橋助剤などを配合する工程であり、装置としてはニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進行するスコッチ現象の危険があり好ましくなく、分出し作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、練り作業時の発熱による架橋の進

行を抑えるために冷却設備を有するものがよい。

【0076】本発明の組成物の硬化条件は、一次キュアーとして100～200℃で1～30分が好ましい。100℃未満では硬化時間が長くなってしまうため、工業的生産性に劣り好ましくなく、200℃を超えるとスコーチ発生の危険性があるため好ましくなく、100～200℃が好ましく、更には120～170℃が好適である。その場合の硬化時間は架橋反応が完了する時間を適宜選択すればよい。また、本組成物の物性を安定化させるため、100～230℃で1～24時間程度の熱処理で二次キュアーをすることが好ましい。二次キュアーは

100℃未満では効果が少なく、230℃を超えると熱分解するおそれがあるため好ましくなく、更に好ましくは150～200℃で1～20時間が好適である。

【0077】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示し、粘度は25℃の値である。また、下記例で使用した物質は下記の通りである。

【0078】

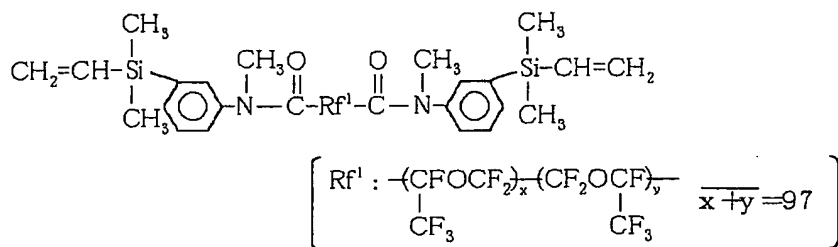
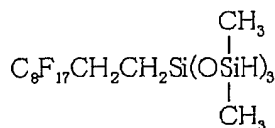
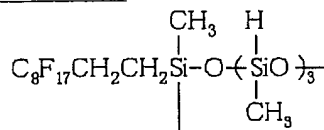
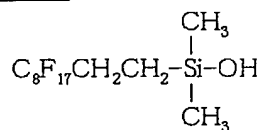
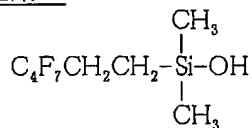
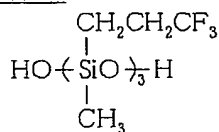
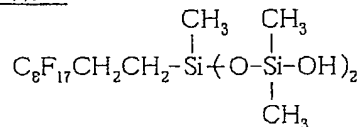
【化16】

31

32

ポリマー (パーフルオロ化合物)

粘度4, 400cSt, 平均分子量16, 500, ビニル基量0.013モル/100g

プレキュアー剤 (付加反応架橋剤)付加反応架橋剤 1表面処理剤 1表面処理剤 2表面処理剤 3表面処理剤 4

付加反応触媒 (PL50T, 信越化学工業社製商品名…白金化合物触媒)

フィラー 1 (R976, 日本アエロジル社製商品名…ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ)

フィラー 2 (R972, 日本アエロジル社製商品名…ケ

イ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ)

反応制御剤…エチニルシクロヘキサノール, 50%トルエン溶液

パーオキサイド架橋剤 (C8A, 信越化学工業社製商品名…2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパー

オキシヘキサン)

【0079】〔実施例1〕表1に示す成分を使用し、下記に示す工程によりフッ素ゴム組成物を得た。得られた組成物について以下のような評価を行った。結果を表1に示す。

【0080】(a) 工程 (プレキュアーゴム製造工程)

1リットルビーカー内に下記に示すような配合比率でポリマーと架橋剤を仕込み、10分間室温で攪拌棒を用いて手動にて十分混合した後に触媒を添加し、更に15分間混合したものを室温にて3時間放置したところ、ポリマーの粘度が徐々に増加して、ついには生ゴム状のポリマーとなった。

〔添加剤〕 〔配合比率〕

ポリマー： 100部

プレキュアー剤： 1.8部

触 媒： 0.2部

【0081】(b) 工程 (フィラー及び表面処理剤配合工程)

上記ポリマーを300cc試験用ニーダーに移して温度を170℃に上昇させ、表1に示すような配合にてフィラーと表面処理剤を添加した。フィラーの添加終了後、同様の温度にて1時間混練りを継続した。

【0082】(c) 工程 (架橋剤配合工程)

(b) 工程で得られたコンパウンドをニーダーから取り出し、ゴム用2本ロールに巻き付け、付加反応制御剤と付加反応架橋剤1を配合して硬化可能なフッ素ゴム組成物を得た。このときのロール粘着性でロール作業性を評価した。

【0083】〔組成物物性評価方法〕得られた組成物は、ゴム用75トンプレスにて150℃、10分間の条件で2mm厚のゴムシートを作成した後に、200℃、4時間のポストキュアを行ったものをJISゴム評価方法に従い、物性測定を行った。

〔ロール作業性評価方法〕3インチゴム用2本ロールに

200gの材料を用いて、ロール混練作業を20分間継続したときのロール作業性を評価した。

○：ロールへの粘着がなく良好なロール作業性

△：練り時間と共に粘着力が増すが、ロールの回転を止めていれば引き剥すことができる

×：練り時間と共に粘着力が増して、ロールの回転を止めても材料の取り出しが困難

〔材料流れ性評価方法〕3インチゴム用2本ロールに200gの材料を用いて、ロール混練作業を20分間継続した直後と、室温に24時間放置後の粘度を島津製作所社製フローテスターにて測定した。

フローテスター測定条件：150℃、120kg荷重、1×1mmダイス、30秒プレヒート

【0084】〔実施例2～5〕表1に示すように、表面処理剤及びフィラーの種類と添加量を変化させたときの物性、ロール作業性及び粘度変化を確認したが、実施例1と同様に優れた特性のフッ素ゴム組成物となることが確認できた。

【0085】〔実施例6〕表1に示すように、実施例1と同様な配合で架橋剤をパーオキサイド架橋剤とした組成物の特性を確認したが、同様に優れたフッ素ゴム組成物とすることができた。なお、実施例6は、架橋剤としてパーオキサイドを使用しており、従って、ゴム物性測定用シート成型条件は、パーオキサイドの分解温度を考慮して、170℃、10分とした。

【0086】〔比較例1, 2〕表1に示すように、実施例1と表面処理剤の種類を変えた以外は全く同じ配合の組成物については、物性は実施例1と同等であったが、ロール粘着性が強く、ロール作業性に劣り、ロール作業後の粘度変化が大きいため、成型品を量産するには効率が悪く、工業的には問題のある組成物となった。

【0087】

〔表1〕

35

36

成分 (部)	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
ポリマー (プレキユアー生ゴム)	100	100	100	100	100	100	100	100
フィラー1	35	35	—	20	35	35	35	35
フィラー2	—	—	35	—	—	—	—	—
表面処理剤1	6	—	6	3	10	6	—	—
表面処理剤2	—	6	—	—	—	—	—	—
表面処理剤3	—	—	—	—	—	—	6	—
表面処理剤4	—	—	—	—	—	—	—	6
反応制御剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2
架橋剤1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—	1.3	1.3
パーオキサイド架橋剤	—	—	—	—	—	1.5	—	—
物性	硬度 (JIS-A)	68	67	66	53	67	63	69
	延び (%)	245	258	172	314	243	221	298
	引張強度 (kg/cm ²)	102	102	74	108	96	72	112
	引裂強度 (kg/cm)	20	18	12	25	21	16	25
	ロール作業性	○	○	○	○	○	○	×
	初期粘度	202	158	211	85	191	220	151
	放置後粘度 (×10 ² ポイズ)	543	345	281	151	395	581	941
	粘度変化 (放置後粘度÷初期粘度)	2.7	2.2	1.3	1.8	2.1	2.6	6.2

【0088】

＊量産するには効率がよく、複雑な形状の成型品も安定に

【発明の効果】本発明の組成物は、ロール作業性が向上 製造でき、量産性に優れるため工業的な利用価値が大き
し、また練り後の粘度変化も少ないことから、成型品を＊30 い。

フロントページの続き

(72)発明者 松田 高至
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4F070 AA52 AA59 AA73 AC23 AC52
AC56 AE01 AE08
4J002 CH051 DJ016 EK047 EK057
EK067 EX038 EX047 FD147

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106893

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 71/00
C08J 3/24
C08K 3/36
C08K 5/14
C08K 5/5415

(21)Application number : 11-288027

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1999

(72)Inventor : OSAWA YASUHIRO
SATO SHINICHI
MATSUDA TAKASHI

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluororubber composition which has improved roll processibility, exhibits only a small change in viscosity after kneading, can efficiently mass-produce molded articles, can stably produce even molded articles having complicated shapes, and thus, is excellent in mass-productivity and has a great industrial use value.

SOLUTION: A crosslinkable fluororubber composition is provided which contains (A) 100 pts.wt. perfluorocompound (I) having at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or perfluoropolyether structure in the main chain or 100 pts.wt. polymer (II) formed by the addition reaction of an alkenyl-reactive compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule with a part of the above alkenyl groups, (B) 1-100 pts.wt. reinforcing filler, and (C) an addition-reactive crosslinking agent having a hydrosilyl group or a peroxide crosslinking agent in an amount enough to cause the reaction of the alkenyl groups in ingredient A, and (D) 0.01-30 pts.wt. surface-treating agent having at least one fluoroalkyl group or fluoropolyalkyl ether group and at least one silanol group in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3633836

[Date of registration] 07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

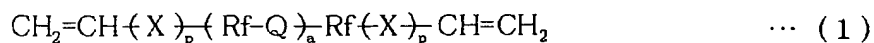
CLAIMS

[Claim(s)]

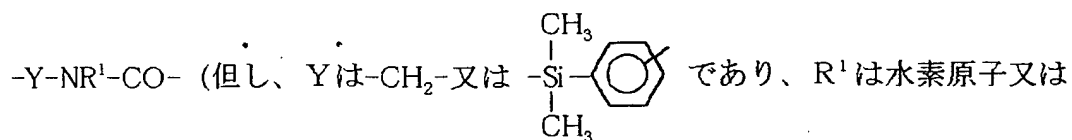
[Claim 1] (A) The perfluoro compound which has at least two alkenyl radicals in a molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain, Or the polymer which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in a molecule, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible comes to add on said a part of alkenyl radical The 100 weight (sections B) reinforcement nature filler The cross linking agent in which an addition reaction is possible or peroxide cross linking agent which has the 1 - 100 weight (section C) hydrosilyl radical in a molecule Finishing agent which has one silanol group in at least one a fluoro alkyl group or a fluoropoly alkyl ether radical, and a molecule in the 10 (daily dose D) molecule to which the alkenyl radical in the (aforementioned A) component is made to react 0.01 - 30 weight section is contained. The cross-linking fluororubber constituent characterized by becoming.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 which is a compound in which the perfluoro compound in the (aforementioned A) component is shown by the following general formula (1).

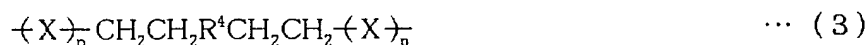
[Formula 1]



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1\text{SO}_2-$ 又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

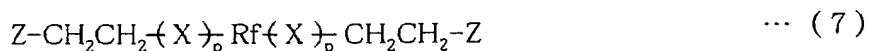


(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 which is a compound in which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in the molecule in the (aforementioned A) component, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible is shown by the following general formula (7) or (8).

[Formula 2]



[式中、X、p、R f は上記と同様の意味を示す。Z は下記一般式 (9)]



(但し、R² は置換又は非置換の 1 価炭化水素基、b は式 (7) の化合物の場合は

1, 2 又は 3、式 (8) の化合物の場合は 2 又は 3 である。)

で示される基を示す。]

[Claim 4] Claim 1 which is the fumed silica processed by the finishing agent to which the reinforcement nature filler of the aforementioned (B) component contains silicon in fumed silica or a molecule thru/or the constituent of 3 given in any 1 term.

[Claim 5] Claim 1 whose finishing agent which has one silanol group in the molecule of the aforementioned (D) component in at least one a fluoro alkyl group or a fluoropoly alkyl ether radical, and a molecule is the compound shown by the following formula (10) or (11) thru/or the constituent of 4 given in any 1 term.

[Formula 3]



[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in roll workability, and there is little viscosity change after a roll kneading activity, and, moreover, solvent resistance, chemical resistance, thermal resistance, and a low-temperature property are related with the fluororubber constituent which gives a good hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the conventional vinylidene fluoride system fluororubber is the elastomer excellent in thermal resistance, chemical resistance, a mechanical strength, etc., it is industrially used in the large field focusing on an automobile and machine industry.

[0003] However, the chemical resistance is insufficient, and it swells easily in polar solvents, such as a ketone system, a lower alcohol system, a carbonyl system, and an organic-acid system, and has the fault that will deteriorate to the chemical containing an amine and rubber reinforcement and elongation will fall extremely. Moreover, also in a low-temperature property, since rubber elasticity is lost below -20 degrees C and it becomes impossible to use it as a sealant, it is common to use in a cold district that there is a limitation.

[0004] Then, in order to improve those faults, the fluorine-containing hardenability constituent which uses a perfluoro compound and a fluorine-containing ORGANO hydrogen polysiloxane as a principal component is proposed.

[0005] However, since these constituents turn into a liquefied constituent from the low polymerization degree of a perfluoro compound being liquefied, although they fit a FIPG method of construction and LIMS molding, they will be inferior in workability in compression molding conventionally used by rubber molding.

[0006] Especially the production stabilized if the conventional two-sheet metal mold for rubber could not be used in many cases and LIMS metal mold of dedication was not newly created by frequent occurrence of the defect by molding workability and the contamination of Ayr etc. is difficult.

[0007] However, generally compared with the conventional two-sheet metal mold for rubber, it is expensive, and time is taken in the installation to a LIMS briquetting machine, or LIMS metal mold has troubles, like adjustment of the machine after metal mold installation takes time amount, and is unsuitable for limited production with a wide variety.

[0008] From such a background, this invention person proposed the approach of manufacturing the type rubber constituent (it being hereafter called a millable type constituent) in which the roll activity for rubber is possible and molding by the rubber metal mold for compression molding is possible with the fluorine-containing hardenability constituent which uses a perfluoro compound, a fluorine-containing ORGANO hydronalium polysiloxane, a filler, and a finishing agent as a principal component (Japanese Patent Application No. No. 191038 [ten to]).

[0009] By the above-mentioned proposal, although there is no problem in the roll workability in a small scale, adhesion to a roll side becomes strong by rubber constituent temperature rising by generation of heat at the time of a roll kneading activity on a mass-production scale 5kg or more, and as for the rubber constituent left after the roll activity over a long period of time,

viscosity changes, and it may be hard coming for roll workability to fall or to flow. [0010] While this invention was made in view of the above-mentioned situation and is excellent in roll workability, there is little viscosity change after a roll kneading activity, and it aims at offering the fluororubber constituent of the millable type which gives the hardened material excellent in solvent resistance, chemical resistance, thermal resistance, and a low-temperature property.

[0011]

[The means for solving a technical problem and the gist of implementation of invention] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, it has at least two alkenyl radicals in the (A) molecule. And the perfluoro compound which has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain, Or the polymer which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in a molecule, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible comes to add on said a part of alkenyl radical. (B) As opposed to the cross-linking fluororubber constituent containing the cross linking agent in which an addition reaction is possible or peroxide cross linking agent which has a reinforcement nature filler and (C) hydrosilyl radical in a molecule (D) by adding the finishing agent which has one silanol group in a molecule in at least one a fluoro alkyl group or a fluoropoly alkyl ether radical, and a molecule While have improved roll workability and the flow nature of an ingredient, the adhesiveness over a roll side falling and roll workability's improving, it is few, viscosity change of a constituent carries out the knowledge of giving the rubber hardened material which has good physical properties few tops, and the plastic return of a constituent came to make this invention.

[0012] That is, this invention is the (A) component:100 section (it is the same the weight section and the following).

(B) component: — one to 100 section (C) component: — the alkenyl radical in the (A) component is made to react — enough — offer the cross-linking fluororubber constituent which comes to contain the (amount D) component:0.01 — 30 section.

[0013] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. The (A) component of the cross-linking fluororubber constituent of this invention is a polymer which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in the (II) molecule, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible comes to add on a part of perfluoro compound which has at least two alkenyl radicals in the (I) molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain, or said alkenyl radical.

[0014] Here the perfluoro compound of the above-mentioned (I) component. Compounding to resin or an amount polymer of macromolecules like rubber technically with a difficult compound Have at least two alkenyl radicals in a molecule, and it has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain. Preferably, the viscosity in 25 degrees C is the straight chain-like perfluoro compound which is 25-1,000,000cSt, and what is shown, for example by the following general formula (1) is mentioned as this perfluoro compound.

[0015]

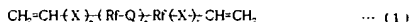
[Formula 4]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje

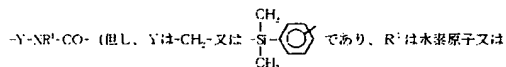
2006/09/12

JP,2001-106893,A [DETAILED DESCRIPTION]

3/17 ページ



[式中、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、R¹は2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Q

は下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、X、p、R¹は上記と同様の意味を示し、R¹は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R¹は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)



(R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基、R¹は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)

で示される基である。]

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

[0016] here, it is a divalent perfluoro alkylene group or a divalent perfluoro polyether radical, as for Rf, what is shown especially as a divalent perfluoro alkylene group by -Cmf2m- (m=1-10 [however,] — it is 2-6 preferably.) is desirable, and what is shown by the following formula as a divalent perfluoro polyether radical is desirable.

[0017]

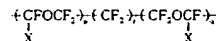
[Formula 5]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje

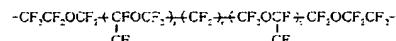
2006/09/12

JP,2001-106893,A [DETAILED DESCRIPTION]

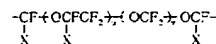
4/17 ページ



(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp≧1、q≧1、2≦p+q≦200、特に2≦p+q≦110、0≦r≦6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0≦r≦5、s≧0、t≧0、0≦s+t≦200、特に2≦s+t≦110の整数)

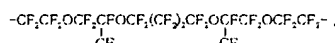
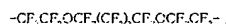
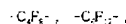


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1≦u≦100、1≦v≦50の整数)



(with 1≦n≦100の整数)

Rfとして具体的には、下記ものが例示される。

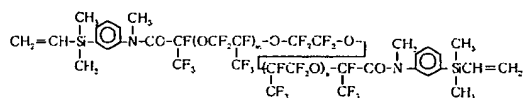
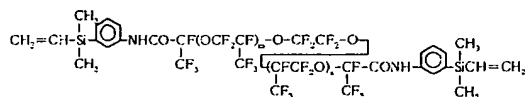
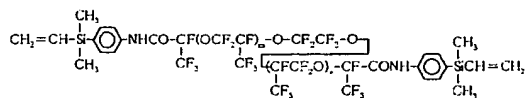
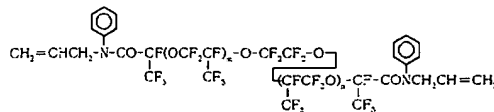
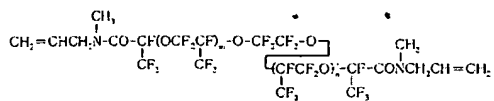
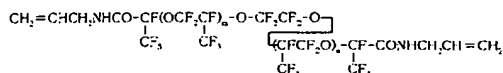
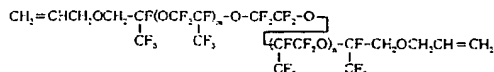
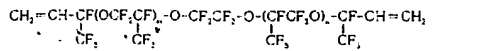


[0018] Next, Q is a radical shown by the following general formula (2), (3), or (4).

[0019]

[Formula 6]

[0037]
[Formula 12]



(However, among a formula, m and n are zero or more integers, and are a value which sets viscosity in 25 degrees C to 25-1,000,000cSt preferably.)
 [0038] As for the straight chain-like perfluoro compound of the above-mentioned (I) component, it is desirable that the viscosity in 25 degrees C is in the range of 25-1,000,000cSt, and it is especially desirable that it is 100-60,000cSt. It becomes difficult for viscosity to form the rubber hardened material which has the property satisfied at this time out of range, or there is a possibility of producing un-arranging [of workability falling].
 [0039] Next, as a compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the molecule of the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12

JP.2001-106893.A [DETAILED DESCRIPTION]

11/17 ページ

1, 2 or 3, and a formula (8), b is 2 or 3.

[0046] As a (A) component of this invention, although independent use of the above-mentioned (I) component may be carried out, since roll workability is raised, the addition reaction of the hydrosilyl radical of the (II) component can be carried out to a part of alkenyl radical of the above-mentioned (I) component, and the gel polymer of a non-fluidity which made the alkenyl radical of the remainder of the (I) component remain can be used.

[0047] In this case, as for the alkenyl radical weight in the hydrosilyl radical weight / (I) component in the (II) component, it is [the rate of the (I) component and the (II) component] desirable at a mole ratio 0.1 to 0.99 and that it is especially 0.3-0.8. It is extent thickened somewhat, without a perfluoro compound gelling that this ratio is less than 0.1, if it becomes difficult liquid rubber to work by *** (ing) with 2 rolls for rubber in order that a fluidity may remain, even if it adds a filler and it exceeds 0.99, it will become the hardened material of rubber, and addition of a filler becomes difficult or the fault of not coiling around a roll arises.

[0048] In addition, it is desirable to use an addition reaction catalyst for the addition reaction of the (I) component and the (II) component, and a platinum metal compound is desirable as an addition reaction catalyst.

[0049] Here, generally a platinum metal compound is a compound of noble metals, and the platinum compound which is comparatively easy to come to hand is well used from it being an expensive rank.

[0050] As a platinum compound, although a complex, a complex with alcohol or a vinyl siloxane, platinum/silica, an alumina, or carbon of chloroplatinic acid or chloroplatinic acid, and olefins, such as ethylene, etc. can be illustrated, for example, it is not limited to these. a platinum compound -- except -- a platinum metal -- a compound -- ***** -- a rhodium -- a ruthenium -- iridium -- palladium -- a system -- a compound -- getting to know -- having -- **** -- for example, -- RhCl (PPh3) -- three -- RhCl -- (-- CO --) (PPh3) -- two -- RhCl (C2H4) -- two -- Ru -- three -- (-- CO --) -- 12 -- IrCl -- (-- CO --) (PPh3) -- two -- Pd (PPh3) -- four -- a grade -- it can illustrate .

[0051] Although especially the amount of these catalysts used can obtain the cure rate which it is not restricted and is considered as a request in the amount of catalysts, in order to obtain an economical standpoint or a good hardened material, it is good to make more preferably 0.1-1,000 ppm (platinum metal conversion) into the range of 0.1 - 500 ppm (same as the above) extent to the whole quantity of (I) and the (II) component.

[0052] Although the conditions of the above-mentioned addition reaction can be selected suitably and a reaction may be performed at a room temperature, for speeding up a reaction, it can carry out by heating at 50-200 degrees C.

[0053] The (B) component of the fluororubber constituent of this invention is a reinforcement nature filler. Although roll workability, a mechanical strength, thermal stability, weatherability, chemical resistance, fire retardancy, etc. are raised or it is added for the purpose, such as lowering reduction of the heat shrink at the time of hardening, decline in the coefficient of thermal expansion of the elastic body hardened and obtained, and gas permeability, this reinforcement nature filler is blended in order to mainly make it the constituent of a millable type, and to raise roll workability and a mechanical strength.

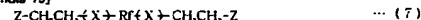
[0054] As a filler, metal carbonates, such as metallic oxides, such as fumed silica, colloidal silica, diatomaceous earth, quartz powder, a glass fiber, carbon, and ferrous oxide, titanium oxide, cerium oxide, a calcium carbonate, and a magnesium carbonate, etc. can be mentioned, and these may be processed by various finishing agents, for example, in these, the point of a mechanical strength to fumed silica is desirable, and in order to raise especially dispersibility, what was processed by the finishing agent which contains silicon in molecules, such as a silane system, is desirable.

[0055] The loadings of a reinforcement nature filler are the one to 100 section to the polymer 100 above-mentioned section. In the less than 1 section, while the reinforcement nature of a filler falls, roll workability falls, if it exceeds the 100 sections, the flexibility of rubber will be lost, or un-arranging [of stopping coiling around a roll etc.] arises.
 [0056] In this invention, the (D) component is important and needs to blend finishing agents,

above-mentioned (II) component and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible, although a hydrosilyl radical is contained in what contains a hydrosilyl radical in an organic compound, and an organic silicon compound, when dispersibility and thermal resistance are taken into consideration, the compound of the formula (7) shown below or a formula (8) is desirable.

[0040]

[Formula 13]

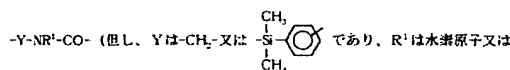


[式中、X、p、R f は上記と同様の意味を示す、Z は下記一般式 (9)]



(但し、R¹は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)
 で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, -CH₂OCH₂-, -Y-NR¹SO₂-又は



置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、R fは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

[0041] Although it is as having mentioned above about Rf, X, and p, you may differ, even if Rf, X and p in a formula (7) and (8), and Rf, X and p in a formula (1) are mutually the same.

[0042] Moreover, Z is a radical shown by the following general formula (9).

[0043]

[Formula 14]



[0044] R2 is a permutation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical here. As the permutation or the unsubstituted monovalent hydrocarbon radical of R2 The thing of carbon numbers 1-8 is desirable. As these radicals specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a pentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl radical, a heptyl radical, Alkyl groups, such as an octyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, Aryl groups, such as cycloalkyl radicals, such as a cycloheptyl radical, a phenyl group, a tolyl group, and a xyl group, A part or all of a hydrogen atom of aralkyl radicals, such as benzyl and a phenylethyl radical, or these radicals A fluorine, The chloro methyl group permuted by halogen atoms, such as chlorine and a bromine, etc., a BUROMO ethyl group, a chloropropyl radical, a trifluoro propyl group, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, a 6-nona fluoro hexyl group, etc. can be mentioned.

[0045] Moreover, in the case of the compound of a formula (7), in the case of the compound of

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/09/12

JP.2001-106893.A [DETAILED DESCRIPTION]

12/17 ページ

such as the silicon atomic numbers 1-20 which have one silanol group in a molecule in at least one a fluoro alkyl group or a fluoropoly alkyl ether radical (they are carbon numbers 1-20 and the thing which a part or all of an alkyl group of a hydrogen atom permuted by the fluorine atom especially preferably), and a molecule especially a silane of 1-5, or a siloxane. [of 1-10]

[0057] The ejection from a roll becomes difficult, when it considers as the finishing agent which has two or more silanol groups in a molecule, it will adhere by the rise of the constituent temperature by generation of heat at the time of a roll kneading activity, it is not desirable, and by change gradually, when create the cast of a complicated configuration, un-arrange [of the flow of an ingredient worsen] will generate the viscosity of the obtained constituent.

[0058] Since it is guessed that these phenomena are the things resulting from the hydrogen bond nature by the silanol which exists in [two or more] a molecule, it is necessary to limit the number of silanols in a finishing agent to one piece.

[0059] Specifically, what shows the chemical structure of a bottom type is used suitably, [0060]

[Formula 15]



[0061] Moreover, although a filler combination activity will become easy if the effectiveness of these loadings as a finishing agent decreases that the 0.01 - 30 section is suitable and is the less than 0.01 sections to the polymer 100 section of the (A) component, and improvement in filler combination workability or rubber physical properties cannot be expected but it exceeds the 30 sections, a superfluous finishing agent will become an impurity and the fault of rubber physical properties falling will occur. Furthermore, it is the 0.1 to 20 section preferably.

[0062] The (C) component of this invention is a cross linking agent, and the cross linking agent which contains a hydrosilyl (C-1) radical in a molecule and in which an addition reaction is possible, or a peroxide (C-2) cross linking agent is used as a cross linking agent.

[0063] In this case, as a cross linking agent of a component (C-1), the ORGANO hydrogen polysiloxane which has preferably at least two hydrosilyl radicals [three or more] can be mentioned into a molecule, and although the ORGANO hydrogen polysiloxane usually used for an addition reaction hardening mold silicone rubber constituent can be used as this ORGANO hydrogen polysiloxane, the same thing especially as the above-mentioned (II) component can be used.

[0064] The addition of this (C-1) component is sufficient amount to react with the residual alkenyl radical in the (above-mentioned A) component, and harden the (A) component. Although it is desirable to carry out like the conventional millable rubber constituent from the point of preservation stability just before rubber molding as for this cross linking agent, in this case, that addition (A) When determining in consideration of the bridging material of the (II) component used of the component stabilizes rubber physical properties, are important, 0.5-5, and that it is especially the range of 0.8-2 have the desirable alkenyl radical weight in the hydrosilyl radical weight of the hydrosilyl weight + (C) component in the (II) component / (I) component.
 [0065] Moreover, although addition reaction catalysts, such as a platinum metal compound, can be blended with the above-mentioned (C-1) component if needed, when the addition reaction catalyst used for manufacture of the above-mentioned (A) component remains in the (A) component, it is not necessary to necessarily add. In addition, it is the amount of catalysts, and an addition is the same as that of the above, and is good.

[0066] On the other hand, although dibenzoyl peroxide, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, t-

minutes at 100–200 degrees C as primary key YUA. Since there is danger of scorching generating when it is inferior to industrial productivity and exceeds 200 degrees C preferably, since the setting time becomes long at less than 100 degrees C, preferably, 100–200 degrees C is desirable, and further 120–170 degrees C is suitable. The setting time in that case should just choose suitably the time amount which crosslinking reaction completes. Moreover, in order to stabilize the physical properties of this constituent, it is desirable to carry out secondary key YUA by heat treatment of about 1 – 24 hours at 100–230 degrees C. Since secondary key YUA has a possibility of pyrolyzing if there is little effectiveness and it exceeds 230 degrees C at less than 100 degrees C, 1 – 20 hours is desirable still more preferably suitable for it at 150–200 degrees C.

[0077]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example. In addition, the section shows the weight section in the following example, and viscosity is 25 degrees C in value. Moreover, the matter used in the following example is as follows.

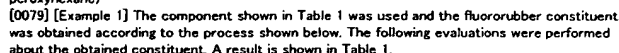
[0078]

[Formula 16]

2006/09/12

16/17 6-22

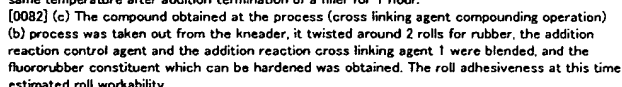
Reaction control agent -- An ethynyl cyclohexanol, 50% toluene solution peroxide cross linking agent (C8A, trade name by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. -- 2,5-dimethyl-2,5-di-*t*-butyl peroxycyclohexane)



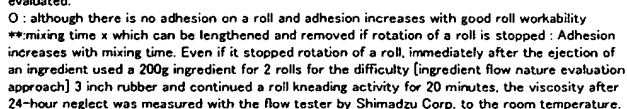
[0080] (a) the place which left at the room temperature what taught the polymer and the cross linking agent at the rate of a compounding ratio as shown below in the 11. (precure rubber production process) beaker of processes, added the catalyst after mixing enough manually using a rabble at a room temperature for 10 minutes, and was mixed for 15 more minutes for 3 hours - the viscosity of a polymer -- gradually -- increasing -- just -- being alike -- it became a crude-rubber-like polymer.



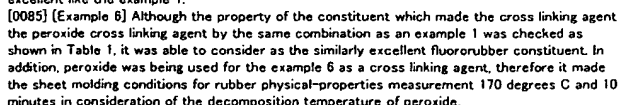
Polymer: 100 section procure agent: 1.8 **** **Intermediation:** The 0.2 sections [0081] (b) The process (filler and finishing agent compounding operation) above-mentioned polymer was moved to the kneader for 300 cc trial, temperature was raised at 170 degrees C and the filler and the finishing agent were added by combination as shows in Table 1. Kneading was continued at the same temperature after addition termination of a filler for 1 hour.



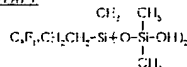
[0083] The [constituent physical-properties evaluation approach] The obtained constituent performed physical-properties measurement for what performed 200 degrees C and the post cure of 4 hours according to the JIS rubber evaluation approach, after creating the rubber sheet of 2mm thickness the condition for 150 degrees C and 10 minutes with the 75t press for rubber. The [roll workability evaluation approach] The 200g ingredient was used for 2 rolls for 3 inch rubber, and the roll workability when continuing a roll kneading activity for 20 minutes was evaluated.



Flow-tester measuring condition: 150 degrees C, 120kg load, 1x1mm disc, 30-second preheating [0084] [Examples 2-5] Although the physical properties when changing a finishing agent, and the class and addition of a filler, roll workability, and viscosity change were checked as shown in Table 1, it has checked becoming the fluororubber constituent of the property which was excellent like the example 1.



[0086] [Examples 1 and 2 of a comparison] As shown in Table 1, about the constituent of the combination completely same except having changed the example 1 and the class of finishing agent, physical properties were equivalent to the example 1, but roll adhesiveness was strong and it was inferior to roll workability, and since the viscosity change after a roll activity was large, for mass-producing for mass-producing a cast, effectiveness was bad and it became the



constituent which has a problem industrially.

[0087]

[Table 1]

成分 (%)	充満率						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
ポリマー (アクリルアミド系)	150	100	100	100	100	100	100	100
フッ素	35	35	—	20	35	35	35	35
フッ素	—	—	35	—	—	—	—	—
炭素化繊維 1	5	—	6	3	10	6	—	—
炭素化繊維 2	—	6	—	—	—	—	—	—
炭素化繊維 3	—	—	—	—	—	—	6	—
炭素化繊維 4	—	—	—	—	—	—	—	6
炭素化繊維 5	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	—	0.2	0.2
炭素化繊維 6	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—	1.3	1.3
ポリマー/炭素化繊維	—	—	—	—	—	1.5	—	—
強度 (J / S-A)	68	67	56	53	67	63	59	71
伸び (%)	245	258	172	314	243	221	314	293
引張強度 (kg / cm ²)	122	102	74	106	94	72	112	108
引張強度 (kg / cm ²)	20	18	12	25	21	15	28	22
特性	○	○	○	○	○	○	△	△
弾性率	272	158	211	85	191	220	151	275
弾性率 (× 10 ⁴ dyne/cm ²)	513	545	281	151	925	281	941	1258
粘度変化 ((粘度係数 + 弾性率) / 弾性率)	2.7	2.2	1.3	1.8	2.1	2.6	6.2	4.6

[0088]

[Effect of the Invention] Since roll workability of the constituent of this invention improves, and it is efficient for mass-producing a cast since there is also little viscosity change after kneading, can also manufacture the cast of a complicated configuration to stability and is excellent in mass-production nature, its industrial utility value is large.

[Translation done.]